SNI

Standar Nasional Indonesia

SNI 06-6989.13-2004

Air dan air limbah – Bagian 13: Cara uji kalsium (Ca) dengan metode titrimetri

"Hak Cipta Badan Standardisasi Nasional, copy standar ini dibuat untuk penayangan di website Akses SNI dan tidak untuk dikomersilkan"

ICS 13.060.50

Badan Standardisasi Nasional

"Hak Cipta Badan Standardisasi Nasional, copy standar ini dibuat untuk penayangan di website Akses SNI dan tidak untuk dikomersilkan"

© BSN 2004

Hak cipta dilindungi undang-undang. Dilarang menyalin atau menggandakan sebagian atau seluruh isi dokumen ini dengan cara dan dalam bentuk apapun dan dilarang mendistribusikan dokumen ini baik secara elektronik maupun tercetak tanpa izin tertulis dari BSN

BSN
Gd. Manggala Wanabakti
Blok IV, Lt. 3,4,7,10.
Telp. +6221-5747043
Fax. +6221-5747045
Email: dokinfo@bsn.go.id
www.bsn.go.id

Diterbitkan di Jakarta

Daftar Isi

Daftar isi i
Prakata ii
1 Ruang lingkup 1
2 Istilah dan definisi 1
3 Cara uji 1
3.1 Prinsip 1
3.2 Bahan 1
3.3 Peralatan 3
3.4 Gangguan 4
3.5 Persiapan contoh uji 4
3.6 Prosedur 5
3.7 Perhitungan 5
4 Jaminan mutu dan pengendalian mutu 6
4.1 Jaminan mutu 6
4.2 Pengendalian mutu 6
5 Rekomendasi 6
Lampiran A Pelaporan 8

"Hak Cipta Badan Standardisasi Nasional, copy standar ini dibuat untuk penayangan di website Akses SNI dan tidak untuk dikomersilkan"

© BSN 2004

Prakata

Dalam rangka menyeragamkan teknik pengujian kualitas air dan air limbah sebagaimana telah ditetapkan dalam Peraturan Pemerintah Nomor 82 Tahun 2001 tentang Pengelolaan Kualitas Air, Keputusan Menteri Negara Lingkungan Hidup Nomor 02 Tahun 1988 tentang Baku Mutu Air dan Nomor 37 Tahun 2003 tentang Metode Analisis Pengujian Kualitas air Permukaan dan Pengambilan Contoh Air Permukaan, maka dibuatlah Standar Nasional Indonesia (SNI) untuk pengujian parameter-parameter kualitas air dan air limbah sebagaimana yang tercantum didalam Keputusan Menteri tersebut.

Metode ini merupakan hasil kaji ulang dari SNI yang telah kadaluarsa dan telah melalui uji coba di laboratorium pengujian dalam rangka validasi dan verifikasi metode serta dikonsensuskan oleh Subpanitia Teknis Kualitas Air, Panitia Teknis 207S, Bidang Manajemen Lingkungan dengan para pihak terkait.

Standar ini telah disepakati dan disetujui dalam rapat konsensus dengan peserta rapat yang mewakili produsen, konsumen, ilmuwan, instansi teknis, pemerintah terkait dari pusat maupun daerah pada tanggal 31 Januari 2004 di Serpong, Tangerang – Banten.

Metode ini berjudul *Air dan air limbah – Bagian 13: Cara uji kalsium (Ca) dengan metode titrimetri* yang merupakan revisi dari SNI 06-2429-1991 dengan judul *Metode pengujian kalsium dalam air dengan titrimetrik EDTA.*

"Hak Cipta Badan Standardisasi Nasional, copy standar ini dibuat untuk penayangan di website Akses SNI dan tidak untuk dikomersilkan"

© BSN 2004

Air dan air limbah – Bagian 13: Cara uji kalsium (Ca) dengan metode titrimetri

1 Ruang lingkup

Metode ini digunakan untuk penentuan kadar kalsium (Ca) dalam air dan air limbah dengan metode titrimetri EDTA pada kisaran kadar Ca 100 mg/L sampai dengan 200 mg/L.

Metode ini digunakan untuk contoh uji air yang tidak berwarna.

2 Istilah dan definisi

2.1
larutan baku kalsium, Ca
larutan yang mempunyai kadar kalsium, Ca yang diencerkan dengan air suling sampai kadar tertentu

2.2
blind sample
larutan baku dengan kadar tertentu

2.3
spike matrix
contoh uji yang diperkaya menggunakan larutan baku dengan kadar tertentu

2.4
***Certified Reference Material* (CRM)**
bahan standar bersertifikat yang tertelusur ke sistem nasional atau internasional

3 Cara uji

3.1 Prinsip

Pada pH contoh uji cukup tinggi (12 sampai dengan 13), magnesium akan mengendap sebagai magnesium hidroksida maka EDTA hanya akan bereaksi dengan kalsium. Pada awalnya indikator mureksid bereaksi dengan ion kalsium sehingga larutan berwarna merah muda. Pada titik akhir titrasi dengan EDTA, indikator akan lepas kembali dan larutan menjadi berwarna ungu.

3.2 Bahan

a) Indikator mureksid ($C_8H_8N_6O_6$)

1) Timbang 200 mg mureksid dan 100 g kristal natrium klorida (NaCl), kemudian dicampur.
2) Gerus campuran tersebut hingga mempunyai ukuran 40 mesh sampai dengan 50 mesh.
3) Simpan dalam botol yang tertutup rapat.

"Hak Cipta Badan Standardisasi Nasional, copy standar ini dibuat untuk penayangan di website Akses SNI dan tidak untuk dikomersilkan"

b) Indikator Eriochrome Black T (EBT = $C_{20}H_{12}N_3NaO_7S$)

1) Timbang 200 mg EBT dan 100 mg kristal NaCl, kemudian di campur
2) Gerus campuran tersebut, hingga mempunyai ukuran 40 mesh sampai dengan 50 mesh
3) Simpan dalam botol yang tertutup rapat.

c) Larutan natrium hidroksida (NaOH) 1 N

1) Timbang 40 g NaOH, larutkan dengan 50 mL air suling.
2) Encerkan dengan air suling hingga volumenya menjadi 1000 mL.

d) Larutan penyangga pH 10 $\pm$ 0,1

Larutan penyangga yang digunakan bisa dipilih dari salah satu di bawah ini:

1) Cara I
 a) Larutkan 16,9 g amonium klorida (NH_4Cl) dalam 143 mL ammonium hidroksida (NH_4OH) pekat.
 b) Tambahkan 1,25 g magnesium etilendiamin tetra asetat (Mg-EDTA).
 c) Encerkan dengan air suling hingga volumenya menjadi 250,0 mL.

2) Cara II
 a) Larutkan 1,179 g Na_2EDTA dihidrat dan 780 mg magnesium sulfat hepta hidrat ($MgSO_4.7H_2O$) atau 644 mg magnesium klorida heksa hidrat ($MgCl_2.6H_2O$) dalam 50 mL air suling.
 b) Tambahkan larutan tersebut ke dalam 16,9 g NH_4Cl dan 143 mL NH_4OH pekat, sambil dilakukan pengadukan.
 c) Encerkan dengan air suling hingga volumenya menjadi 250,0 mL.

CATATAN 1 Simpan larutan penyangga pH 10 $\pm$ 0,1 pada nomor 3.2.c.1) atau 3.2.c.2) tersebut pada wadah plastik atau gelas borosilikat bertutup plastik.

CATATAN 2 Botol penyimpan larutan ditutup rapat untuk mencegah kehilangan amonia (NH_3) atau penyerapan karbon dioksida (CO_2) dari udara.

CATATAN 3 Waktu penyimpanan tidak boleh lebih 1 bulan.

CATATAN 4 Buang larutan penyangga jika 1 mL sampai dengan 2 mL larutan tersebut ditambahkan ke dalam larutan contoh uji tidak menghasilkan pH 10 $\pm$ 0,1 pada titik akhir titrasi.

e) Larutan standar kalsium karbonat ($CaCO_3$ 0,01 M)

1) Timbang 1,0 g $CaCO_3$, masukkan ke dalam labu Erlenmeyer 500 mL.
2) Larutkan dengan sedikit asam klorida (HCl) 1 : 1, tambah dengan 200 mL air suling.
3) Didihkan beberapa menit, untuk menghilangkan CO_2, kemudian dinginkan.
4) Setelah dingin, tambahkan beberapa tetes indikator metil merah.
5) Tambahkan NH_4OH 3 N atau HCl 1 : 1 sampai terbentuk warna *orange.*
6) Pindahkan secara kuantitatif ke dalam labu ukur 1000 mL, kemudian tepatkan sampai tanda tera.

"Hak Cipta Badan Standardisasi Nasional, copy standar ini dibuat untuk penayangan di website Akses SNI dan tidak untuk dikomersilkan"

f) Larutan baku dinatrium etilendiamin tetra asetat dihidrat ($Na_2EDTA\ 2H_2O = C_{10}H_{14}N_2\ Na_2O_8.2H_2O$) 0,01 M

Larutkan 3,723 g Na_2EDTA dihidrat dengan air suling di dalam labu ukur 1000 mL, tepatkan sampai tanda tera.

g) Pembakuan larutan $Na_2EDTA \pm 0{,}01$ M

1) Pipet 10 mL larutan standar $CaCO_3$ 0,01 M, masukkan ke dalam labu erlenmeyer 250 mL.
2) Tambah 40 mL air suling dan 1 mL larutan penyangga pH 10 ± 0,1.
3) Tambahkan seujung spatula 30 mg sampai dengan 50 mg indikator EBT.
4) Titrasi dengan larutan Na_2EDTA 0,01 M sampai terjadi perubahan warna dari merah keunguan menjadi biru.
5) Catat volume larutan Na_2EDTA yang digunakan.
6) Ulangi titrasi tersebut 3 kali, kemudian volume Na_2EDTA yang digunakan dirata-ratakan.
7) Hitung molaritas larutan baku Na_2EDTA dengan menggunakan rumus sebagai berikut:

$$M_{EDTA} = \frac{M_{CaCO_3} \cdot V_{CaCO_3}}{V_{EDTA}} \text{ (mmol/mL)}$$

dengan pengertian :

M_{EDTA} adalah molaritas larutan baku Na_2EDTA (mmol/mL);
V_{EDTA} adalah volume rata-rata larutan baku Na_2EDTA (mL);
V_{CaCO_3} adalah volume rata-rata larutan $CaCO_3$ yang digunakan (mL);
M_{CaCO_3} adalah molaritas larutan $CaCO_3$ yang digunakan (mmol/mL).

h) Serbuk kalium sianida (KCN).

i) Air suling atau air bebas mineral yang mempunyai daya hantar listrik (DHL) 0,5 μS/cm sampai dengan 2 μS/cm.

3.3 Peralatan

a) buret 50 mL atau alat titrasi lain dengan skala yang jelas;
b) labu Erlenmeyer 250 mL dan 500 mL;
c) labu ukur 250 mL dan 1000 mL;
d) gelas ukur 100 mL;
e) pipet volume 10 mL dan 50 mL;
f) pipet ukur 10 mL;
g) gelas piala 50 mL, 250 mL dan 1000 mL;
h) spatula;
i) alat pengukur pH;
j) pengaduk gelas;
k) pemanas listrik;
l) timbangan analitik;

© BSN 2004

"Hak Cipta Badan Standardisasi Nasional, copy standar ini dibuat untuk penayangan di website Akses SNI dan tidak untuk dikomersilkan"

m) gelas arloji;
n) mortar dan alu;
o) botol borosilikat tutup asah;
p) botol borosilikat tutup karet.

3.4 Gangguan

Jika konsentrasi ion-ion berikut ini:

Cu^{2+}	> 2 mg/L	Zn^{2+}	> 5 mg/L
Fe^{2+}	> 20 mg/L	Pb^{2+}	> 5 mg/L
Fe^{+3}	> 20 mg/L	Al^{3+}	> 5 mg/L
Mn^{2+}	> 10 mg/L	Sn^{4+}	> 5 mg/L

Akan mengganggu pengujian. Ortofosfat akan mengendapkan kalsium pada pH 12 sampai dengan pH 13. Strontium dan Barium akan mengganggu pengujian ini, jika kalinitas contoh uji lebih besar dari 300 mg/L dapat menyebabkan warna titik akhir titrasi tidak jelas.

3.5 Persiapan contoh uji

a) Gunakan 50 mL contoh uji air atau jumLah yang sesuai dan diencerkan dengan air suling hingga volume 50 mL (kandungan kalsium 5 mg/L sampai dengan 10 mg/L), masukkan ke dalam labu Erlenmeyer 250 mL.
b) Apabila tidak dapat segera dianalisis, awetkan contoh uji dengan HNO_3 sampai pH 2. Waktu simpan contoh uji tidak lebih dari 6 bulan.
c) Perlakuan awal (*pre treatment*) contoh uji atau limbah cair

Jika contoh uji memerlukan digesti awal, lakukan digesti dengan asam nitrat (HNO_3) atau dengan asam nitrat - asam perklorat - asam fluorida (HNO_3 - $HClO_4$ - HF), dengan cara sebagai berikut:

1) Digesti asam nitrat (HNO_3)

(a) Campur contoh uji dan pindahkan sejumLah volume yang sesuai (50 mL sampai dengan 100 mL) ke dalam labu alas bulat atau erlenmeyer 125 mL.
(b) Tambahkan 5 mL HNO_3 pekat dan beberapa batu didih atau butiran gelas.
(c) Didihkan perlahan-lahan dan uapkan pada *hot plate* hingga volume contoh uji menjadi yang mungkin kira-kira 10 mL -20 mL.
(d) Lanjutkan pemanasan dan tambahkan HNO_3 pekat sesuai keperluan hingga digesti sempurna yang terlihat dari larutan jernih-berwarna. Hindari contoh uji menjadi kering selama digesti.
(e) Bilas dinding labu erlenmeyer dengan air suling dan saring jika perlu.
(f) Pindahkan filtrat ke dalam labu ukur 100 mL bilas beker dengan bantuan 5 mL air suling (sebanyak 2 kali), tambahkan hasil cucian ini ke dalam labu ukur.
(g) Dinginkan, encerkan dengan air suling hingga tanda tera, dan campurkan sampai homogen.
(h) Ambil sebagian dari larutran ini untuk keperluan penentuan kalsium.

2) Digesti HNO_3 – $HClO_4$ – HF

(a) Campurkan contoh uji dan ukur sejumLah volume yang sesuai ke dalam beker teflon (TFE) volume 250 mL.

"Hak Cipta Badan Standardisasi Nasional, copy standar ini dibuat untuk penayangan di website Akses SNI dan tidak untuk dikomersilkan"

(b) Tambahkan beberapa butir batu didih dan didihkan perlahan-lahan.

(c) Uapkan dengan menggunakan *hot plate*, hingga volumenya 15 mL – 20 mL.

(d) Tambah 12 mL HNO_3 pekat, dan uapkan hingga hampir kering. Ulangi penambahan HNO_3 dan uapkan, kemudian didinginkan.

(e) Tambahkan 20 mL $HClO_4$ dan 1 mL HF, didihkan sampai larutan jernih dan timbul asap putih $HClO_4$, kemudian didinginkan.

(f) Tambahkan air suling $\pm$ 50 mL dan disaring.

(g) Pindahkan filtrat ke dalam labu ukur 100 mL bilas beker dengan bantuan 5 mL air suling (sebanyak 2 kali), tambahkan hasil cucian ini ke dalam labu ukur.

(h) Dinginkan, encerkan dengan air suling hingga tanda tera, dan campurkan sampai homogen.

(i) Ambil sebagian dari larutran ini untuk keperluan penentuan kalsium.

CATATAN

Pemanasan campuran $HClO_4$ dan bahan organik dapat meledak kuat. Hindarkan bahaya ini dengan mengikuti prosedur berikut:

1. Jangan menambahkan $HClO_4$ pada larutan panas yang mengandung bahan organik
2. Lakukan *pretreatment* (perlakuan awal) contoh uji yang mengandung bahan organik
3. Digesti dilakukan di dalam ruang asam yang telah dikondisikan oleh digesti dengan menggunakan asam HClO4
4. Hindari contoh uji yang di digesti dengan $HClO_4$ menguap sampai kering

3.6 Prosedur

a) Ambil 50,0 mL contoh uji secara duplo, masukkan ke dalam labu Erlenmeyer 250 mL.

b) Tambahkan 2 mL larutan NaOH 1 N (secukupnya) sampai dicapai pH 12-13.

c) Apabila contoh uji keruh, tambahkan 1mL sampai dengan 2 mL larutan KCN 10%.

d) Tambahkan seujung spatula atau setara dengan 30 mg - 50 mg indikator mureksid.

e) Lakukan titrasi dengan larutan baku Na_2EDTA 0,01 M sampai terjadi perubahan warna merah muda menjadi ungu.

f) Catat volume larutan baku Na_2EDTA yang digunakan.

g) Apabila larutan Na_2EDTA yang dibutuhkan untuk titrasi lebih dari 15 mL, encerkan contoh uji dengan air suling dan ulangi langkah 3.6.a). s/d 3.6.f) dari 3.6.

h) Ulangi titrasi tersebut 2 kali, kemudian volume Na_2EDTA yang digunakan dirata-ratakan.

i) Jika *spike matrix* digunakan sebagai control mutu, lakukan dengan cara sebagai berikut:

Ambil 15 mL contoh uji, tambahkan 10 mL larutan standar kalsium karbonat 0,01 M dan encerkan dengan air suling hingga volumenya 50 mL, masukkan ke dalam erlenmeyer 250 mL. Lakukan langkah 3.6 b) sampai dengan 3.6 h).

CATATAN Tidak terjadinya perubahan warna pada titik akhir titrasi yang jelas biasanya harus ditambahkan inhibitor pada tahap ini, atau mungkin indikator telah mengalami kerusakan.

3.7 Perhitungan

3.7.1 Kadar kalsium, Ca

Hitung kadar kalsium sebagai $CaCO_3$ dalam contoh uji dengan menggunakan rumus sebagai berikut

"Hak Cipta Badan Standardisasi Nasional, copy standar ini dibuat untuk penayangan di website Akses SNI dan tidak untuk dikomersilkan"

Kadar kalsium (mg Ca/L) $= \frac{1000}{V_{C.u.}} \text{ x } V_{EDTA(b)} \text{ x } M_{EDTA} \text{ x } 40$

dengan pengertian :

$V_{C.u.}$ adalah volume larutan contoh uji (mL)

$V_{EDTA\,(a)}$ adalah volume rata-rata larutan baku Na_2EDTA untuk titrasi kesadahan total (mL).

M_{EDTA} adalah molaritas larutan baku Na_2EDTA untuk titrasi (mmol/mL).

$V_{EDTA[b]}$ adalah volume rata-rata larutan baku Na_2EDTA untuk titrasi kalsium (mL)

3.7.2 Persen temu balik (% *Recovery*, % R)

Persen temu balik dihitung dengan menggunakan rumus sebagai berikut :

$$\% R = \frac{A - B}{C} \text{ x } 100\,\%$$

dengan pengertian:

R adalah *recovery*;

A adalah kadar contoh uji yang di *spike* (mg/L);

B adalah kadar contoh uji yang tidak di *spike* (mg/L);

C adalah kadar standar yang diperoleh (*target value*) (mg/L).

dimana,

$$C = \frac{Y \text{ x } Z}{V}$$

dengan pengertian:

Y adalah volume standar yang ditambahkan (mL);

Z adalah kadar kalsium yang ditambahkan (mg/L);

V adalah volume akhir (mL).

4 Jaminan mutu dan pengendalian mutu

4.1 Jaminan mutu

a) Gunakan bahan kimia berderajat pro analisis (p.a.).

b) Gunakan alat gelas bebas kontaminan.

c) Gunakan alat ukur yang terkalibrasi atau terverifikasi.

d) Gunakan air suling untuk pembuatan semua pereaksi dan larutan kerja.

e) Dikerjakan oleh analis/penguji yang berkompeten.

f) Lakukan uji dalam jangka waktu yang tidak melampaui waktu simpan maksimum (*holding time*) yaitu 6 bulan setelah diasamkan dengan asam nitrat hingga pH kurang dari 2.

"Hak Cipta Badan Standardisasi Nasional, copy standar ini dibuat untuk penayangan di website Akses SNI dan tidak untuk dikomersilkan"

4.2 Pengendalian mutu

Lakukan uji secara duplo untuk kontrol ketelitian. Perbedaan pemakaian larutan Na_2EDTA secara duplo tidak boleh lebih besar dari 0,10 mL.

5 Rekomendasi

Lakukan kontrol akursi dengan salah satu cara dibawah ini:

a) Analisis CRM

Lakukan analisis *Certified Reference Material* (CRM) untuk kontrol akurasi. Larutan pekat CRM diencerkan dengan air suling sampai konsentrasi 1,0 mg/L. Kemudian lakukan langkah 3.5 b) dan 3.5.g) dari 3.5.

b) Lakukan uji *blind sample.*

c) Kisaran persen temu balik adalah 85% sampai dengan 115% atau sesuai dengan kriteria dalam sertifikat CRM.

d) Untuk kontrol gangguan matriks lakukan uji *spike matrix*. Kisaran persen temu balik adalah 85% sampai dengan 115%.

e) Buat kartu kendali (*control chart*) untuk akurasi pengujian.

"Hak Cipta Badan Standardisasi Nasional, copy standar ini dibuat untuk penayangan di website Akses SNI dan tidak untuk dikomersilkan"

Lampiran A

(informatif)

Pelaporan

Catat pada buku kerja hal-hal sebagai berikut:

1) Parameter yang dianalisis.
2) Nama dan tanda tangan/ analis.
3) Tanggal analisis.
4) Rekaman volume titrasi
5) Nomor contoh uji.
6) Tanggal penerimaan contoh uji.
7) Perhitungan.
8) Hasil pengukuran duplo.
9) Hasil pengukuran blanko.
10) Hasil pengukuran persen *spike matrix* dan CRM atau *blind sample.*
11) Kadar kalsium dalam contoh uji.

"Hak Cipta Badan Standardisasi Nasional, copy standar ini dibuat untuk penayangan di website Akses SNI dan tidak untuk dikomersilkan"

“Hak Cipta Badan Standardisasi Nasional, copy standar ini dibuat untuk penayangan di website Akses SNI dan tidak untuk dikomersilkan"

© BSN 2004

“Hak Cipta Badan Standardisasi Nasional, copy standar ini dibuat untuk penayangan di website Akses SNI dan tidak untuk dikomersilkan"

“Hak Cipta Badan Standardisasi Nasional, copy standar ini dibuat untuk penayangan di website Akses SNI dan tidak untuk dikomersilkan"

© BSN 2004

"Hak Cipta Badan Standardisasi Nasional, copy standar ini dibuat untuk penayangan di website Akses SNI dan tidak untuk dikomersilkan"

BADAN STANDARDISASI NASIONAL - BSN
Gedung Manggala Wanabakti Blok IV Lt. 3-4
Jl. Jend. Gatot Subroto, Senayan Jakarta 10270
Telp: 021- 574 7043; Faks: 021- 5747045; e-mail : bsn@bsn.or.id